



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 04 887 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 27/06
C 08 K 5/07
// C 08K 5/09,5/37

21 Aktenzeichen: P 42 04 887.7
22 Anmeldetag: 19. 2. 92
43 Offenlegungstag: 26. 8. 93

DE 42 04 887 A 1

71 Anmelder:
Neynaber Chemie GmbH, 2854 Loxstedt, DE

72 Erfinder:
Worschech, Kurt, Dr., 2854 Loxstedt, DE; Brand,
Ernst-Udo, 2850 Bremerhaven, DE; Westfechtel,
Alfred, Dr., 4010 Hilden, DE; Eierdanz, Horst, Dr.,
4010 Hilden, DE

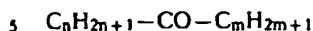
54 Verwendung von Fettketonen als Gleitmittel für Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid bzw. Vinylchlorid-Copolymeren

57 Die Verwendung von Fettketonen der allgemeinen Formel
 $C_n H_{2n+1} - CO - C_m H_{2m+1}$
in der n und m jeweils ganze Zahlen im Bereich von 9 bis 13
bedeuten, ergibt in Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren ausgezeichnete Gleitmitte-
telwirkungen bei hervorragender Transparenz der Formmas-
sen.

DE 42 04 887 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fettketonen der allgemeinen Formel



in der n und m jeweils ganze Zahlen im Bereich von 9 bis 13 bedeuten, als Gleitmittel in Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren.

Die Erfindung betrifft weiterhin Formmassen auf Basis von vorgenannten Polymeren, die die vorgenannten Fettketone als Gleitmittel enthalten.

Als Gleitmittel werden in Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren überwiegend feste oder flüssige Fettsäureester eingesetzt, wie Ester längerkettiger Fettsäuren mit Glycerin oder Pentaerythrit oder hydriertes Ricinusöl. Diese Gleitmittel weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich die bei den für Formmassen aus den vorgenannten Polymeren erforderlichen hohen Verarbeitungstemperaturen zu PVC-Produkten im Bereich von 200 bis 220°C merklich zersetzen. Die dabei gebildeten reaktiven Zersetzungsprodukte, wie freie Fettsäuren, führen unter anderem zu einer unangenehmen Geruchsentwicklung bei der Verarbeitung sowie zu einer Rückstandsbildung auf den Formwerkzeugen und sind daher unerwünscht. Es besteht daher ein Bedarf an thermisch stabileren Gleitmitteln.

In der EP-A 01 00 981 ist die Verwendung höherer Fettketone als Formtrennmittel für verschiedene thermoplastische Harze, darunter auch Polyvinylhalogenide, beschrieben, für die sich das Problem der hohen Verarbeitungstemperaturen jedoch nicht stellt. Darüber hinaus nennt diese Vorveröffentlichung nicht den Einsatz der erfindungsgemäß einzusetzenden, spezifischen Fettketone. Weiterhin ist aus Gächter/Müller, Kunststoff-Additive, Seite 323, 2. Ausgabe, Carl-Hanser-Verlag, München/Wien (1983), bekannt, bis-(Heptadecyl)keton ("Stearon") als Gleitmittel für PVC einzusetzen. Stearon eignet sich jedoch insbesondere nicht für die Verarbeitung von transparenten bis glasklaren PVC-Formmassen, weil es, wie weiter unten ausgeführt werden wird, zu stark getrübbten PVC-Produkten führt.

Demgemäß ist die Erfindung auf die Bereitstellung eines Gleitmittels gerichtet, das sich von den üblichen Gleitmitteln auf Esterbasis durch seine erhöhte thermische Stabilität unterscheidet. Zudem sollte das Gleitmittel für die Verarbeitung von transparenten, glasklaren Formmassen zu klaren PVC-Produkten geeignet sein. Diese Aufgabe wird durch die eingangs erwähnte Verwendung von Fettketonen der dort angegebenen allgemeinen Formel gelöst.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketone sind als solche bekannte Verbindungen, deren Herstellung zum Beispiel in der DE-A 25 53 990 sowie in Cesare Fetti, "Reaktionen der organischen Synthese", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Seite 409 (1978) und in der dort zitierten Originalliteratur beschrieben ist. Üblicherweise erfolgt die Synthese der erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketone analog zu der in "Organic Synthesis", Vol. 33, Seite 84, für Stearon beschriebenen Synthese durch Erhitzen einer Fettsäure entsprechender Kettenlänge in Gegenwart von Erdalkalioxiden, insbesondere Magnesiumoxid, wobei jeweils zwei Fettsäuremoleküle unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid zu dem entsprechenden Fettketon reagieren. Typische Ausgangsmaterialien für die Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketonen sind Caprin-, Laurin- und Myristinsäure. Diese Säuren können auch, wie in der Fettchemie üblich, in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden, die aus natürlichen nachwachsenden Rohstoffen, wie pflanzlichen Ölen und Fetten, zugänglich sind. Technische Caprinsäure erhält man bei der Fettsäuredestillation als Bestandteil sogenannter Vorlaufettsäuren; geeignete Quellen für Laurin- und Myristinsäure sind Kokos-, Palmkern- und Babassuöl. Werden für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketone technische Fettsäureschnitte eingesetzt, wie C₁₂/C₁₄-Fettsäuren, erhält man neben den symmetrischen Fettketonen, bis-(Undecyl)keton und bis-(Tridecyl)keton ("Lauron" bzw. "Myriston"), auch die entsprechenden unsymmetrischen Fettketone, d. h. Undecyltridecyl-Keton, die ebenfalls im Rahmen der Erfindung als Gleitmittel einsetzbar sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketone können als Gleitmittel in üblichen PVC-Formmassen, vorzugsweise für solche mit k-Werten im Bereich von 55 bis 60, insbesondere 57 bis 58 verwendet werden. Derartige PVC-Formmassen werden üblicherweise bei der Herstellung von Folien und Flaschen eingesetzt. Es können jedoch auch Copolymere des Vinylchlorids mit Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Acrylsäureestern, Fumar- und Maleinsäureestern, Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen oder Olefinen und Vinylacetat eingesetzt werden. Im Sinne der Erfindung werden als Formmassen additivierte Massen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren verstanden, die aus Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren und Additiven beispielsweise mittels Schnellmischer hergestellt werden, wobei sogenannte Dry-Blends entstehen, oder mittels Granulator.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Fettketone als Gleitmittel in Formmassen, die außerdem Zinn- oder Calcium/Zink-Stabilisatoren enthalten und deren Formmassen insbesondere für die Herstellung von Verpackungen von Nahrungsmitteln verwendet werden. Derartige Zinn- oder Calcium/Zink-stabilisierte Formmassen sind dem Fachmann geläufig, vgl. Gächter/Müller, Kunststoffadditive, 2. Ausgabe, Seite 210 bis 217, Seiten 222 bis 224, Carl-Hanser-Verlag, München/Wien, 1983.

Besonders bevorzugt im Rahmen der Erfindung sind als Fettketone bis-(Undecyl)keton ("Lauron") oder bis-(Tridecyl)keton ("Myriston") oder technische Gemische derselben. Wie bereits weiter oben ausgeführt wurde, können die technischen Gemische dieser Ketone auch die entsprechenden unsymmetrischen Fettketone enthalten.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man die Fettketone den Formmassen in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 6 Gewichtsteile, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren, zu.

Die Erfindung betrifft weiterhin Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren, die Fettketone der eingangs genannten allgemeinen Formel als Gleitmittel enthalten. Vorteilhafte Merkmale dieser Formmassen ergeben sich aus der vorstehenden Beschreibung und den Ausführungsbeispielen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungs- und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Beispiele

Für die Beispiele wurden jeweils 100 Gew.-Teile eines handelsüblichen Suspensions-PVC's (Solvic ® 258 AB) mit einem k-Wert von 58 und 1,5 Gew.-Teile eines handelsüblichen Zinnstabilisators (Irgastab ® 17 MOK; di-n-Octyl-zinnmercaptid) als Grundansatz verwendet; dem Grundansatz wurden verschiedene Mengen bis-(Undecyl)keton und bis-(Tridecyl)keton ("Lauron", "Myriston") oder Glycerindioleat bzw. bis-(Heptaceyl)keton ("Stearon") (Vergleich) als Gleitmittel zugesetzt.

Die rheologischen Eigenschaften der so erhaltenen Formmassen wurden mit Hilfe eines Plastographen der Firma Brabender, Typ PLE 330, bei einer Kammertemperatur von 165°C und einer Drehzahl von 20 U/min bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten jeweils an 29 g Substanz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Zur Transparenzprüfung wurden aus den erhaltenen PVC-Formmassen 4 mm starke Preßplatten hergestellt und deren Transparenz in % gegenüber Luft als Bezugsstandard ermittelt. Für die Messungen wurde ein Transparenzmeßgerät der Firma Dr. Bruno Lange GmbH, Neuss, verwendet, wobei nach dem Absorptionsverfahren gearbeitet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Zusammensetzung der Formmassen der Erfindung und von Vergleichsmassen ergibt sich aus der Aufstellung gemäß der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1

Gleitmittel auf 101,5 g Grundsatz

Beispiel 1 (B1)	2,0 g "Lauron"
Beispiel 2 (B2)	4,0 g "Lauron"
Vergleichsbeispiel 1 (V1)	2,0 g Glycerindioleat
Vergleichsbeispiel 2 (V2)	4,0 g Glycerindioleat
Vergleichsbeispiel 3 (V3)	2,0 g Stearon
Vergleichsbeispiel 4 (V4)	4,0 g Stearon

Tabelle 2

Prüfung der rheologischen Eigenschaften

Ansatz	Plastizierzeit (min)	max. Drehmoment (Nm)	Drehmoment 15 min nach Maximum (Nm)	Massetemperatur 15 min nach Maximum (°C)
B1	0,8	16,5	10,0	170
V1	1,0	15,7	10,4	168
V3	1,5	15,5	10,2	169
Grundansatz	1,1	17,0	12,1	171

Tabelle 3

Transparenz (%)

5	B1	85
	B2	85
	V1	85
	V2	27
	V3	2
10	V4	1
	Grundansatz	85

Die rheologischen Eigenschaften gemäß Tabelle 2 zeigen zunächst, daß das erfindungsgemäß als Gleitmittel zu verwendende "Lauron" (Ansatz B1) bezüglich seiner Gleitmitteleigenschaften ebenso gut wirkt, wie Glycerindioleat (Ansatz V1) und "Stearon" (Ansatz V3), wobei es im Drehmoment 15 min nach dem Maximum sogar eine signifikante Verbesserung bietet. Bei der Transparenzmessung ist das erfindungsgemäß zu verwendende Lauron den Vergleichsverbindungen jedoch eindeutig überlegen: bei einer Zusatzmenge von 2 phr ergibt es ebenso transparente Massen wie der Grundansatz und Glycerindioleat, Stearon ergibt bereits in dieser geringen Menge stark getrübe Produkte. Die hervorragende Transparenz der Formmassen bleibt bei einem Zusatz von 4,0 phr Lauron erhalten, sinkt jedoch bei einem Zusatz einer entsprechenden Menge Glycerindioleat bereits stark ab.

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettketonen der allgemeinen Formel,



in der n und m jeweils ganze Zahlen im Bereich von 9 bis 13 bedeuten, als Gleitmittel in Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren.

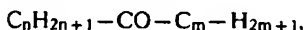
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen außerdem Zinn- oder Calcium/Zink-Stabilisatoren enthalten.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettketone bis-(Undecyl)keton oder bis-(Tridecyl)keton oder technische Gemische derselben sind.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettketone in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 6 Gewichtsteilen — bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren — verwendet werden.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettketone in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gewichtsteilen — bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren — verwendet werden.

6. Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymeren, enthaltend Fettketone der allgemeinen Formel



in der m und n jeweils ganze Zahlen im Bereich von 9 bis 13 bedeuten, als Gleitmittel.

7. Formmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Zinn- oder Calcium/Zink-Stabilisatoren enthalten.

8. Formmassen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettketone bis-(Undecyl)keton oder bis-(Tridecyl)keton oder technische Gemische derselben enthalten.

9. Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Fettketone in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 6 Gewichtsteile — bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymere — enthalten.

10. Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Fettketone in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gewichtsteile — bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid oder Vinylchlorid-Copolymere — enthalten.